

⑥

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 12 o, 22

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1811 609

Aktenzeichen: P 18 11 609.1

Anmeldetag: 29. November 1968

Offenlegungstag: 10. Juli 1969

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑯

Datum: 1. Dezember 1967

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑯

Aktenzeichen: 687293

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

⑯

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑯

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

von Kreisler, Dr.-Ing. Andreas; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;
Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;
von Kreisler, Dipl.-Chem. Alek; Keller, Dipl.-Chem. Carola;
Klöpsch, Dr.-Ing. Gerald; Patentanwälte, 5000 Köln

⑯

Als Erfinder benannt: Irwin, Carl Francis, Llangollen Estates, New Castle, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1811 609

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

1811609

Köln, 25. November 1968
Fu/Ax/Bt

E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Delaware, U.S.A.

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzung eines primären Amins mit Phosgen in einer einstufigen kontinuierlichen Reaktion unter Kreislaufführung von Isocyanat und nicht umgesetztem Phosgen.

Organische Isocyanate, insbesondere aromatische Polyisocyanate, wie Toluylendiisocyanat, werden zur Zeit in grossen Mengen durch Phosgenierung des entsprechenden primären Amins, das in einem organischen Lösungsmittel, wie o-Dichlorbenzol, gelöst ist, hergestellt. Selbst eine geringe wirtschaftliche Verbesserung eines solchen wichtigen großtechnischen Verfahrens ist offensichtlich von großem kommerziellem Interesse. Ein großtechnisches kontinuierliches Einstufenverfahren wird in der britischen Patentschrift 763 535 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird eine Isocyanatlösung in einem geschlossenen Kreislauf geführt, Phosgen an einer Stelle eingeführt und anschließend das Amin (in wesentlich geringeren stöchiometrischen Mengen im Verhältnis zum Phosgen) zugeführt, worauf der als Nebenprodukt gebildete Chlorwasserstoff und überschüssiges Phosgen in einer Zone, in der ein niedrigerer Druck herrscht, entfernt und ein Teil der Isocyanatlösung abgezogen wird.

909828 / 1628

Dieses Verfahren hat sich seit vielen Jahren bewährt, jedoch wurde gemäß der Erfindung gefunden, daß das effektive Ausbringen eines solchen Verfahrens ungefähr verdoppelt werden kann, wenn man die Aminlösung mit der Kreislauflösung des Phosgens und Isocyanats in einem dünnen Film unter hoher Scherbeanspruchung, wie sie erzielbar ist, wenn man einen dünnen Flüssigkeitsfilm schnell über eine feste Oberfläche bewegt, zusammenführt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten, indem man ein organisches primäres Amin in feinzerteiltem Zustand mit einer Lösung, die pro Äquivalent des primären Amins wenigstens 5 Äquivalente Phosgen und wenigstens 20 Äquivalente organisches Isocyanat in einem organischen Lösungsmittel enthält, unter einer hohen Scherbeanspruchung zusammenführt, wodurch das organische Isocyanat praktisch augenblicklich gebildet wird. Es wird angenommen, daß es in der großtechnischen Praxis erwünscht ist, mit Schergeschwindigkeiten von wenigstens 700 reziproken Sekunden, vorzugsweise wenigstens 2000 Sek. $^{-1}$, zu arbeiten. Die Schergeschwindigkeit ist ein Mittelwert, der erhalten wird, wenn man die lineare Geschwindigkeit der sich bewegenden Flüssigkeitsschicht an der Stelle mißt, an der die Aminlösung zum ersten mal mit der Lösung des Isocyanats und Phosgens in Berührung kommt, und durch die Tiefe der Flüssigkeit an dieser Stelle teilt. Von der Anmelderin wurden gute Ergebnisse mit vorhandenen Apparaturen erhalten, mit denen sich Schergeschwindigkeiten bis zu 4000 Sek. $^{-1}$ erzielen lassen, jedoch werden hohe Schergeschwindigkeiten beispielsweise von 3000 bis 5000 Sek. $^{-1}$ bevorzugt, wenn mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen des Amins und Isocyanats gearbeitet wird.

In vieler Hinsicht arbeitet das Verfahren im wesentlichen in der gleichen Weise wie das vorstehend genannte Verfahren des britischen Patents 763 535, so daß es sich erübrigt, alle Einzelheiten, die grundsätzlich auch für das vorliegende Verfahren bedeutsam sind bzw. Gültigkeit haben, hier zu wiederholen, jedoch ist es auf Grund des höheren Wirkungsgrades des Mischens bei hohen Schergeschwindigkeiten möglich, unter Bedingungen zu arbeiten, die vorteilhaft von den in der britischen Patentschrift 763 535 empfohlenen Bedingungen abweichen können. Viele Bedingungen und Merkmale sind gegenseitig abhängig und hängen von dem jeweils eingesetzten Amin und dem verwendeten Lösungsmittel ab. Angesichts der großen Bedeutung von Toluylendiisocyanat als technisches Produkt ist die nachstehende Beschreibung zum großen Teil auf seine Herstellung aus Toluylendiamin unter Verwendung von o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel gerichtet. Das Verfahren gemäß der Erfindung ist jedoch auch auf beliebige andere aromatische Amine, insbesondere Diamine, und die in der britischen Patentschrift 763 535 genannten Lösungsmittel und auf aliphatische Amine, wie Hexamethylendiamin, Xylylendiamin und 4,4'-Bis(amino-cyclohexyl)methan, anwendbar.

Die Führung der Isocyanatlösung im geschlossenen Kreislauf wird in der Praxis bevorzugt, jedoch könnte der gleiche Effekt theoretisch auch in anderer Weise erzielt werden. Die im Kreislauf geführte Isocyanatlösung ist normalerweise mit dem als Nebenprodukt gebildeten Chlorwasserstoff gesättigt, jedoch ist dieses nicht nachteilig. Es ist wichtig, das Amin mit einem ausreichenden Überschuß des Isocyanats und Phosgens zusammenzuführen. Da das Isocyanat dem eingesetzten Amin entspricht, ist das Minimum von 20 Äquivalenten des Isocyanats das gleiche wie 20 molare Anteile. Bei Toluylendiamin entspricht die erforderliche Mindestmenge von wenigstens 20 Äquivalenten (20 Mol) Isocyanat pro Äquivalent (Mol) Amin einem Gewichtsverhältnis von etwa 25 : 1, und die bevorzugten Bereiche von 20 bis 100 und 50 bis 90 Äquivalenten entsprechen ungefähr den Gewichtsverhältnissen von 25 bis 150

909828 / 1628

und 75 bis 125 Teilen pro Teil Toluylendiamin. Die Phosgenmengen hängen jedoch von der Zahl der primären Amino- gruppen im Amin ab. Diamine beispielsweise erfordern wenigstens 10 Mol, vorzugsweise wenigstens 20 Mol Phosgen pro Mol Diamin, und diese Zahlen entsprechen ungefähr wenigstens 8 bzw. 15 Teilen Phosgen pro Gewichtsteil des bevorzugten Toluylendiamins. Das überschüssige Phosgen muß in Konzentrationen vorliegen, durch die sich ein Phosgenpartialdruck ergibt, der zweckmäßig etwa 0,2 bis 7 kg/cm², vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,8 kg/cm², beträgt im Vergleich zu Gesamtdrücken im System von 1 kg/cm², vorzugsweise wenigstens 1,8 kg/cm², bis 14 kg/cm², vorzugsweise 4,2 oder 3,5 kg/cm², die erreicht werden, indem die umlaufende Phosgen-Isocyanat-Lösung um den Kreislauf gepumpt wird, und die zweckmäßig durch einen Abzug für den als Nebenprodukt gebildeten Chlorwasserstoff, der im allgemeinen von etwas Lösungsmittel und Phosgen begleitet ist, geregelt werden. Die verbrauchte Phosgenmenge ist wesentlich kleiner als der oben genannte Überschuß, da der größte Teil des Phosgens im Kreislauf geführt wird. Es ist somit im allgemeinen erwünscht, einen stöchiometrischen Überschuß von wenigstens 50%, vorzugsweise von wenigstens 70%, in das System einzuführen, jedoch ist es im allgemeinen nicht notwendig, einen größeren Überschuß als 200% zu verwenden.

In der Praxis wird ein organisches Lösungsmittel für die Lösung des Amins bevorzugt, jedoch könnte das gleiche Ergebnis theoretisch auch durch Verwendung des Amins in einer ausreichend feinteiligen Form erreicht werden. Die Konzentrationen der Amin- und Isocyanatlösungen können etwas höher als bei Anwendung des modifizierten Verfahrens des britischen Patents 763 535 sein. Beispielsweise kann die Aminkonzentration bis 50%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, und die Isocyanatkonzentration bis 25 Gew.-% betragen.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich von 85 bis 180°C, sind jedoch im allgemeinen in der Praxis niedriger als die beim Verfahren des britischen Patents 763 535 bevorzugten Temperaturen. Sie betragen bei den meisten Aminen vorzugsweise 102 bis 130°C und bei Toluylendiamin 90 bis 120°C, während für 4,4'-Bis(amino-cyclohexyl)methan Temperaturen von 150 bis 175°C bevorzugt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Abbildungen beschrieben.

Figuren I und II sind Querschnitte durch einen Mischer, der zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung verwendet werden kann. Hierbei ist Figur II eine Teilaussicht, die einige Teile des Mischers in einer Beziehung zeigt, die von der in Figur I dargestellten verschieden ist.

Figur III ist ein Längsschnitt durch einen anderen Mischer, der für die Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung verwendet werden kann.

Beide Mischer haben getrennte Eintrittsöffnungen für die beiden Reaktionsteilnehmer und einen einzigen Austritt für das gebildete Gemisch.

In Figuren I und II ist der Austritt 12 des Mischers zentral an der Unterseite angeordnet, während die Eintrittsöffnungen 2 und 3 in einer konisch ausgebildeten oberen Seite liegen. Der Eintritt 2 steht mit der Kammer 4 in Verbindung, die mit dem Austritt 12 durch einen engen waagerechten Durchgang 11, der um die Innenfläche der Kammer 4 angeordnet ist, in Verbindung steht. Der Abstand zwischen der Oberseite und der Unterseite des Durchgangs 11 kann durch Verstellen der Bolzen 13 eingestellt werden, wobei die elastische Dichtungsscheibe 14 zusammengedrückt wird oder sich dehnt. Der Eintritt 3 steht mit einer

Kammer 5 in Verbindung, die ihrerseits mit dem Austritt 12 über einen sich verjüngenden Hals 9 am Boden der Kammer 5 in Verbindung steht. Die Innenfläche der Kammer 5 wird durch einen massiven Zapfen 6 begrenzt, der durch vertikale Bewegung einer Spindel 8, die durch Drehen des Handgriffs 7 bewegt wird, gehoben oder gesenkt werden kann. In Figur I ist der Zapfen 6 in der oberen Stellung dargestellt, während in Figur II der Zapfen 6 mit einem konischen unteren Teil in den Hals 9 gesenkt ist, so daß nur ein schmaler Durchgang 10 gebildet wird, der die Kammer 5 mit dem Austritt 12 verbindet.

Im Betrieb wird eine Lösung von Phosgen und Isocyanat in den Eintritt 2 und eine Lösung des Amins in den Eintritt 3 gepumpt. Die Lösungen treffen sich am oberen Ende des Austritts 12 bei Kontaktgeschwindigkeiten, die durch die Einführungsdrücke der Reaktionsteilnehmer und durch Einstellung der Weiten der Durchgänge 10 und 11 auf die oben beschriebene Weise geregelt werden. Die Schergeschwindigkeit der Lösung des Phosgens und Isocyanats ist ihre lineare Geschwindigkeit beim Übergang aus dem Durchgang 11 in den Austritt 12 und beim Zusammentreffen der Aminlösung aus dem Durchgang 10 geteilt durch die Tiefe des Durchgangs 11.

In Figur III ist der Mischer 15 mit den Eintritten 17 und 18 und dem Austritt 19 versehen, die sämtlich tangential mit einer zylindrischen Kammer 16 in Verbindung stehen. Ein Laufrad 20 mit 8 Schaufeln dreht sich im Uhrzeigersinn (d.h. in der gleichen Richtung wie die Flüssigkeiten) in der Kammer 16, wobei der Abstand zwischen der Umfangswand 22 der Kammer 16 und den Spitzen 21 der Schaufeln des Laufrades 20 sehr gering ist.

Im Betrieb wird eine Lösung von Phosgen und Isocyanat in den Eintritt 17 und eine Lösung des Amins in den Eintritt 18 gepumpt. Das Laufrad 20 dreht sich mit einer solchen Geschwindigkeit, daß die Geschwindigkeit der Schaufelspitzen

21 ebenso groß oder größer ist als die Geschwindigkeit der Flüssigkeit, die um die Umfangswand 22 zum Austritt 19 kreist. Im wesentlichen die gesamte Flüssigkeit verläßt die Kammer durch den Austritt, d.h. es ist zweckmäßig, daß keine wesentliche Flüssigkeitsmenge länger als während dieses einen unvollständigen Umlaufs in der Kammer bleibt. Es ist wichtig, die Einführung einer zu großen Flüssigkeitsmenge in dem Mischer zu vermeiden, d.h. die Spitzen 21 der Schaufeln dürfen nicht tief in die Flüssigkeitsschicht tauchen. Vorzugsweise ist nur soviel Flüssigkeit vorhanden, daß eine kleine Flüssigkeitsrolle vor jeder Schaufel spitze 21 gebildet wird, so daß die Schergeschwindigkeit genügend hoch gehalten werden kann. Unter diesen Bedingungen ist die Schergeschwindigkeit ungefähr der Quotient, der durch Dividieren der linearen Geschwindigkeit einer Schaufel spitze 21 durch den Abstand zwischen der Spitze 21 und der Umfangswand 22 erhalten wird.

Der Querschnitt des Mischers ähnelt dem Querschnitt einer üblichen Kreiselpumpe (mit zwei Eintrittsöffnungen). Der Innenraum des Mischers ist zum größten Teil mit Gas (Phosgen und als Produkt gebildeter Chlorwasserstoff) gefüllt, während ein sehr kleiner Raum durch Flüssigkeit besetzt ist. Ferner hat der Mischer vorzugsweise eine verhältnismäßig lange dritte Dimension und ist somit von einer üblichen gedrungenen oder scheibenförmigen Kreiselpumpe völlig verschieden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Mengenangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Als Reaktor wird der in Figur III dargestellte Mischer verwendet, der die folgenden Abmessungen hat:

Die Kammer 15 hat einen Durchmesser von 3,75 cm und eine Länge von 2,54 cm. Der Eintritt 17 ist eine Öffnung von 6,4 mm Durchmesser. Der Eintritt 18 hat zwei Öffnungen mit einem Durchmesser von je 1,6 mm. Der Austritt 19 hat eine Schlitzweite von 3,2 mm. Das Laufrad ist mit Schaufeln besetzt, die einen Durchmesser von 35 mm und eine Länge von 23,6 mm haben. Das Laufrad dreht sich mit 2040 UpM, und die mittlere Schergeschwindigkeit beträgt 2350 reziproke Sekunden.

Die Aminlösung enthält 25% Toluylendiamin (etwa 77% des 2,4-Isomeren, 20% des 2,6-Isomeren und 3% nicht-flüchtiges Material), das in ~~etwa~~ o-Dichlorbenzol gelöst ist. Die Lösung wird bei 110°C in einer Menge von 3,6 kg in den Eintritt 18 eingeführt, während 544 kg einer im Kreislauf geführten o-Dichlorbenzollösung, die etwa 16% Toluylendiisocyanat und überschüssiges Phosgen enthält, in den Eintritt 17 eingeführt werden. Das erhaltene Gemisch wird in eine Zwischenvorlage eingeführt, die bei 110°C gehalten wird und in der der als Nebenprodukt gebildete Chlorwasserstoff über Kopf abgeblasen und einer Behandlung zur Rückgewinnung von mitgerissenem Lösungsmittel und Phosgen unterworfen wird. Durch eine Kreiselpumpe wird Material aus der Zwischenvorlage abgezogen und zum größten Teil in den Reaktor gepumpt, nachdem kontinuierlich ein Teil als Produkt abgezogen worden ist und zum Rückstand ständig 3,3 kg Lösungsmittel und 3,15 kg flüssiges Phosgen, d.h. ein Phosgenüberschuss von etwa 120%, zugesetzt werden sind und genügend Wärme zugeführt worden ist, um den Reaktor bei 110°C zu halten. Der Inhalt des Reaktorkreislaufs beträgt insgesamt etwa 4,5 kg. Das als Produkt gebildete Isocyanat wird 30 Minuten bei Normaldruck auf 185°C erhitzt. Durch destillative Analyse wird festgestellt, daß

909828 / 1628

es 16% Toluylendiisocyanat und 1,45% nicht-flüchtige Rückstände enthält. Diese Isocyanatkonzentration ist höher als das Maximum von 15%, das in der britischen Patentschrift 763 535 angegeben ist. Die in den Reaktor eintretende Isocyanat-Phosgen-Lösung enthält etwa 100 Teile Isocyanat und 25 Teile Phosgen pro Teil Amin, und der Reaktor steht unter einem Phosgenpartialdruck von $1,05 \text{ kg/cm}^2$. Der Gesamtdruck im gesamten System beträgt $2,8 \text{ kg/cm}^2$.

Wenn der Mischer im wesentlichen in der gleichen Weise, jedoch mit einer Drehzahl des Laufrades von 1340 und 3550 UpM entsprechend mittleren Schergeschwindigkeiten von 1550 bzw. 4100 reziproken Sekunden betrieben wird, betragen die Ausbeuten 89% bzw. 94,3%, bezogen auf eingesetztes Amin.

Die Länge eines solchen Mischers ist vorzugsweise erheblich größer als 2,54 cm und größer als der Durchmesser des Mischers, um die effektive Oberfläche zu vergrößern.

Beispiel 2

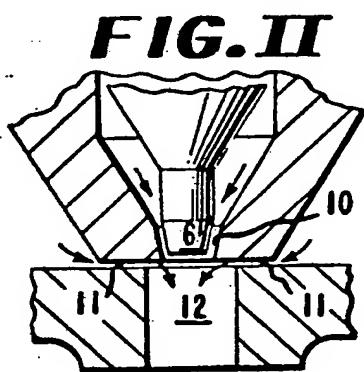
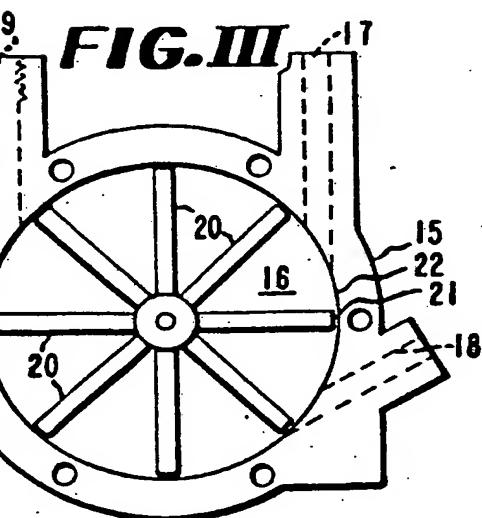
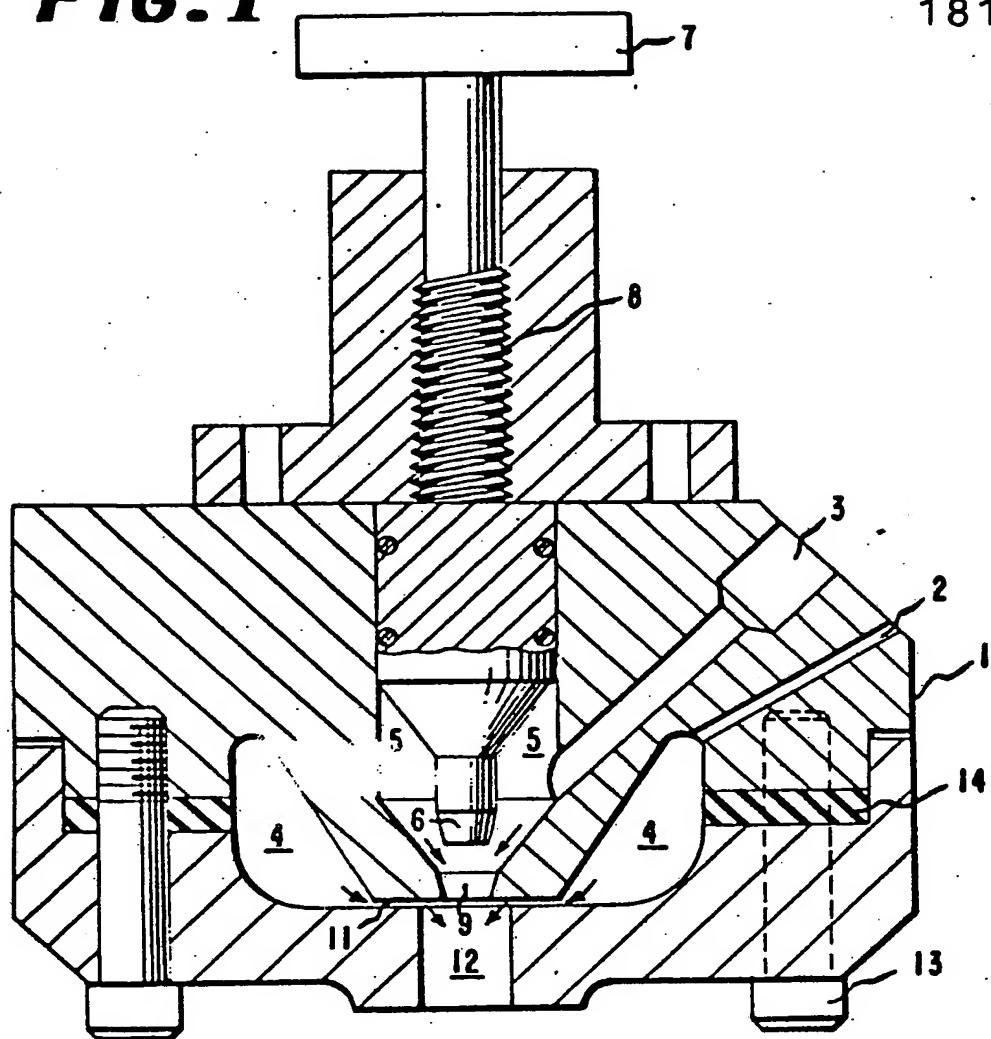
Der im Beispiel 1 beschriebene Versuch wird mit einem Mischer, der in Figuren I und II dargestellten Art wiederholt. Die Aminlösung wird in einer Menge von 3,52 kg/Stunde durch den Durchgang 10 gepumpt, der eine Weite von 25 μ und einen Durchmesser von 6,4 mm hat. Die im Kreislauf geführte Isocyanat-Phosgen-Lösung wird in einer Menge von 499 kg/Stunde durch den Durchgang 11 gepumpt, der eine Weite von 1 mm und einen Durchmesser von 12,7 mm hat. Die Schergeschwindigkeit wird mit etwa 3000 reziproken Sekunden ermittelt. Der im Kreislauf geführten Lösung werden Phosgen in einer Menge von 3,1 kg/Stunde und Lösungsmittel in einer Menge von 2,47 kg/Stunde zugesetzt. Die Isocyanatkonzentration beträgt 17,8% und die Ausbeute beim stationären Zustand 92,4% des eingesetzten Amins.

909828 / 1628

12.0 22 18 11 609 O.T: 10.7.1969

FIG. I

1811609



909828/1628